

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-93804

(P2002-93804A)

(43) 公開日 平成14年3月29日 (2002.3.29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316	X 4 K 0 3 0
C 2 3 C 16/40		C 2 3 C 16/40	5 F 0 4 0
H 0 1 L 29/78		H 0 1 L 29/78	3 0 1 G 5 F 0 5 8

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願2000-282198 (P2000-282198)	(71) 出願人	591006003 株式会社トリケミカル研究所 山梨県北都留郡上野原町上野原8154-217
(22) 出願日	平成12年9月18日 (2000.9.18)	(72) 発明者	町田 英明 山梨県北都留郡上野原町上野原8154-217 株式会社トリケミカル研究所内
		(72) 発明者	星野 麻子 山梨県北都留郡上野原町上野原8154-217 株式会社トリケミカル研究所内
		(74) 代理人	100079005 弁理士 宇高 克己

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハフニウム系酸化膜形成材料

(57) 【要約】

【課題】 綺麗なハフニウム系膜を効率良く形成できる技術を提供することである。

【解決手段】  $(R_1 R_2 N)_4 Hf$  で表される化合物を用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $(R_1 R_2 N)_4 Hf$  (但し、 $R_1$ 、 $R_2$  はアルキル基、及びシリコン系化合物の基の群の中から選ばれるものであり、 $R_1$  と  $R_2$  とは互いに異なっている場合であってもよい。) で表される化合物からなることを特徴とするハフニウム系酸化膜形成材料。

【請求項2】  $R_1$ 、 $R_2$  がメチル基及びエチル基の群の中から選ばれるいずれかであることを特徴とする請求項1のハフニウム系酸化膜形成材料。

【請求項3】 Si化合物を更に含むことを特徴とする請求項1又は請求項2のハフニウム系酸化膜形成材料。

【請求項4】 Si化合物と  $(R_1 R_2 N)_4 Hf$  との割合 (重量比) が、前者：後者 = 1 : 100 ~ 1000 : 1 であることを特徴とする請求項3のハフニウム系酸化膜形成材料。

【請求項5】 Si化合物が  $(R_1 R_2 N)_n SiH_{4-n}$  (但し、 $R_1$ 、 $R_2$  はアルキル基、及びシリコン系化合物の基の群の中から選ばれるものであり、 $R_1$  と  $R_2$  とは互いに異なっている場合であってもよい。 $n$  は1~4の整数。) で表される化合物からなることを特徴とする請求項3又は請求項4のハフニウム系酸化膜形成材料。

【請求項6】 Si化合物が  $(Et_2 N)_4 Si$ 、 $(Et_2 N)_3 SiH$ 、 $(Et_2 N)_2 SiH_2$ 、 $(Me_2 N)_4 Si$ 、 $(Me_2 N)_3 SiH$ 、 $(Me_2 N)_2 SiH_2$  (但し、Meはメチル基、Etはエチル基。) の群の中から選ばれるいずれかであることを特徴とする請求項3~請求項5いずれかのハフニウム系酸化膜形成材料。

【請求項7】 溶媒中に溶解してなることを特徴とする請求項1~請求項6いずれかのハフニウム系酸化膜形成材料。

【請求項8】 溶媒が炭素数5~40の炭化水素系化合物及び炭素数2~40のアミン系化合物の群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の化合物であることを特徴とする請求項7のハフニウム系酸化膜形成材料。

【請求項9】 化学気相成長方法によりハフニウム系酸化膜を形成する為のものであることを特徴とする請求項1~請求項8いずれかのハフニウム系酸化膜形成材料。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハフニウム系酸化膜形成材料に関する。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】近年、ULSIの進展に伴い、トランジスタのソースドレイン間距離は一層短くなって来ている。同時に、ゲート酸化膜の厚さも薄膜化の一途を辿っている。因みに、その膜厚は10nm以下になることが予想されている。

【0003】ところで、現在、ゲート酸化膜はSiO<sub>2</sub>

で出来ているが、このSiO<sub>2</sub> 製ゲート酸化膜の厚さが3nm以下の厚さに至ると、ソースとドレイン間に溜められた電荷はゲート酸化膜を通り抜けてしまうようになる。

【0004】このような問題を解決する為に金属酸化膜が提案され始めた。

【0005】しかし、単に、金属酸化膜であれば良いと言うものではない。

【0006】例えば、下層のシリコンを酸化しないことが必要である。

【0007】そして、ハフニウムは、シリコンとの界面に珪酸ハフニウム ( $HfSiO_4$ ) を形成することから、シリコンを酸化しないと言うことが報告されている。

【0008】従って、ハフニウム酸化膜はゲート酸化膜として好都合なことが判る。

【0009】ところで、ハフニウム酸化膜の形成方法はスパッタによっていた。

【0010】しかし、スパッタ法は、一般的に、成膜に時間が掛かり過ぎる。

【0011】又、段差被膜性に劣る。例えば、表面が平坦ではなく、凹凸があるような基板に膜を形成しようとした場合、凹部の底の面には膜が形成されないようなことがある。膜が形成されても、その膜は均一なものではなく、斑状のものであったりする。

【0012】従って、本発明が解決しようとする課題は、綺麗なハフニウム系酸化膜を効率良く形成できる技術を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】前記の課題は、 $(R_1 R_2 N)_4 Hf$  (但し、 $R_1$ 、 $R_2$  はアルキル基、及びシリコン系化合物の基の群の中から選ばれるものであり、 $R_1$  と  $R_2$  とは互いに異なっている場合であってもよい。) で表される化合物からなることを特徴とするハフニウム系酸化膜形成材料によって解決される。

【0014】特に、 $(R_1 R_2 N)_4 Hf$  (但し、 $R_1$ 、 $R_2$  がメチル基及びエチル基の群の中から選ばれるいずれかである。) で表される化合物からなることを特徴とするハフニウム系酸化膜形成材料によって解決される。

【0015】中でも、 $(Me_2 N)_4 Hf$ 、 $(Et_2 N)_4 Hf$  及び/又は  $(Et (Me) N)_4 Hf$  で表される化合物からなることを特徴とするハフニウム系酸化膜形成材料によって解決される。

【0016】上記化合物を用いることによってハフニウム酸化膜を効率良く形成できる。

【0017】しかし、 $(R_1 R_2 N)_4 Hf$  のみではなく、 $(R_1 R_2 N)_4 Hf$  とSi化合物とを併用しても膜が形成できる。すなわち、 $(R_1 R_2 N)_4 Hf$  とSi化合物とを併用することによって、シリコンとハフニ

ウムとを主成分として含む酸化膜を形成できる。

【0018】従って、前記の課題は、 $(R_1 R_2 N)_4 Hf$ 〔但し、 $R_1$ 、 $R_2$ はアルキル基、及びシリコン系化合物の基の群の中から選ばれるものであり、 $R_1$ と $R_2$ とは互いに異なっているとしても同じであってもよい。〕で表される化合物と、Si化合物とを含むことを特徴とするハフニウム系酸化膜形成材料によって解決される。

【0019】特に、 $(R_1 R_2 N)_4 Hf$ 〔但し、 $R_1$ 、 $R_2$ がメチル基及びエチル基の群の中から選ばれるいずれかである。〕で表される化合物と、Si化合物とを含むことを特徴とするハフニウム系酸化膜形成材料によって解決される。

【0020】中でも、 $(Me_2 N)_4 Hf$ 、 $(Et_2 N)_4 Hf$ 及び／又は $(Et (Me) N)_4 Hf$ で表される化合物と、Si化合物とを含むことを特徴とするハフニウム系酸化膜形成材料によって解決される。

【0021】上記Si化合物としては、好ましくは $(R_1 R_2 N)_n SiH_{4-n}$ 〔但し、 $R_1$ 、 $R_2$ はアルキル基、及びシリコン系化合物の基の群の中から選ばれるものであり、 $R_1$ と $R_2$ とは互いに異なっているとしても同じであってもよい。 $n$ は1～4の整数。〕で表される化合物である。中でも、 $(Et_2 N)_4 Si$ 、 $(Et_2 N)_3 SiH$ 、 $(Et_2 N)_2 SiH_2$ 、 $(Me_2 N)_4 Si$ 、 $(Me_2 N)_3 SiH$ 、 $(Me_2 N)_2 SiH_2$ 〔但し、 $Me$ はメチル基、 $Et$ はエチル基。〕の群の中から選ばれるいずれかである。

【0022】本発明において、 $(R_1 R_2 N)_4 Hf$ で表される化合物とSi化合物とが共に用いられる場合、Si化合物と $(R_1 R_2 N)_4 Hf$ との割合(重量比)は、好ましくは、前者：後者＝1：100～1000：1である。更に好ましくは、1：50～100：1である。

【0023】上記のハフニウム系酸化膜形成材料は、溶媒を更に含む形態のものが好ましい。すなわち、上記のハフニウム系酸化膜形成材料は溶媒中に溶解してなる形態のものが好ましい。

【0024】このような溶媒は、上記ハフニウム系酸化膜形成材料が溶解されるものであれば良い。中でも好ましいものとしては、溶媒が炭素数5～40の炭化水素系化合物及び炭素数2～40のアミン系化合物の群の中から選ばれる化合物である。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明になるハフニウム系酸化膜形成材料は、 $(R_1 R_2 N)_4 Hf$ 〔但し、 $R_1$ 、 $R_2$ はアルキル基(特に、炭素数1～12のアルキル基)、及びシリコン系化合物の基の群の中から選ばれるものであり、 $R_1$ と $R_2$ とは互いに異なっているとしても同じであってもよい。〕で表される化合物からなる。特に、 $(R_1 R_2 N)_4 Hf$ 〔但し、 $R_1$ 、 $R_2$ がメチル基及びエチル基の群の中から選ばれるいずれかである。〕で表され

る化合物からなる。中でも、 $(Me_2 N)_4 Hf$ 、 $(Et_2 N)_4 Hf$ 及び／又は $(Et (Me) N)_4 Hf$  ( $Me$ はメチル基、 $Et$ はエチル基)で表される化合物からなる。

【0026】又、 $(R_1 R_2 N)_4 Hf$ のみではなく、 $(R_1 R_2 N)_4 Hf$ 〔上記に同じ。〕で表される化合物と、Si化合物とを含むものである。特に、 $(R_1 R_2 N)_4 Hf$ 〔但し、 $R_1$ 、 $R_2$ がメチル基及びエチル基の群の中から選ばれるいずれかである。〕で表される化合物と、Si化合物とを含むものである。中でも、 $(Me_2 N)_4 Hf$ 、 $(Et_2 N)_4 Hf$ 及び／又は $(Et (Me) N)_4 Hf$ で表される化合物と、Si化合物とを含むものである。このSi化合物としては、好ましくは $(R_1 R_2 N)_n SiH_{4-n}$ 〔但し、 $R_1$ 、 $R_2$ はアルキル基、及びシリコン系化合物の基の群の中から選ばれるものであり、 $R_1$ と $R_2$ とは互いに異なっているとしても同じであってもよい。 $n$ は1～4の整数。〕で表される化合物である。中でも、 $(Et_2 N)_4 Si$ 、 $(Et_2 N)_3 SiH$ 、 $(Et_2 N)_2 SiH_2$ 、 $(Me_2 N)_4 Si$ 、 $(Me_2 N)_3 SiH$ 、 $(Me_2 N)_2 SiH_2$ 〔但し、 $Me$ はメチル基、 $Et$ はエチル基。〕の群の中から選ばれるいずれかである。 $(R_1 R_2 N)_4 Hf$ で表される化合物とSi化合物とが共に用いられる場合、Si化合物と $(R_1 R_2 N)_4 Hf$ との割合(重量比)は、好ましくは、前者：後者＝1：100～1000：1である。更に好ましくは、1：50～100：1である。

【0027】本発明になるハフニウム系酸化膜形成材料は、必要に応じて、溶媒を更に含む。すなわち、上記のハフニウム系酸化膜形成材料は溶媒中に溶解してなる形態のものが好ましい。このような溶媒は、上記ハフニウム系酸化膜形成材料が溶解されるものであれば良い。中でも好ましいものとしては、溶媒が炭素数5～40の炭化水素系化合物及び炭素数2～40のアミン系化合物の群の中から選ばれる化合物である。具体的に挙げると、炭化水素系の溶媒としては、例えばノルマルデカン、ノルマルヘプタン、テトラデカン、キシレン、トルエンが挙げられる。アミン系の溶媒としては、例えばトリエチルアミン、ビス(トリメチルシリル)アミン、ジエチルアミン、ピリジンが挙げられる。溶媒の量は、上記ハフニウム系酸化膜形成材料100重量部に対して溶媒が1～10000重量部、特に100～2000重量部であるのが好ましい。

【0028】本発明のハフニウム系酸化膜形成材料によって形成される膜は酸化膜タイプのものである。又、本発明のハフニウム系酸化膜形成材料は、化学気相成長法によりハフニウム系酸化膜を形成する為のものである。

【0029】以下、具体的な実施例を挙げて説明する。

【0030】

【実施例1】図1は、本発明になる化学気相成長方法が実施される装置の概略図である。

【0031】尚、図1中、1a、1bは容器、3は加熱器、4は分解反応炉、5はSi基板、6はガス流量制御器である。

【0032】そして、図1の装置を用いてSi基板5上にHf酸化膜を作製した。

【0033】すなわち、容器1a内に $(Et_2N)_4Hf$ を入れて100℃に加熱すると共に、窒素ガス（キャリアガス）を30ml/分の割合で供給した。そして、気化された $(Et_2N)_4Hf$ はキャリアガスと共に配管を経て分解反応炉4に導かれた。又、同時に、反応ガスとして酸素が導入された。尚、この時、系内は真空中に排気されている。又、Si基板5は500℃に加熱されている。

【0034】その結果、Si基板5上に膜が設けられた。

【0035】この膜を元素分析により調べた処、Hfを主成分とするものであることが判った。又、X線回折によればHfの酸化膜であることが判った。

【0036】

【実施例2】実施例1において、 $(Et_2N)_4Hf$ の代わりに $(Me_2N)_4Hf$ を用いた以外は同様に行い、Si基板5上にHfの酸化膜を形成した。

【0037】

【実施例3】実施例1において、 $(Et_2N)_4Hf$ の代わりに $(Et(Me)N)_4Hf$ を用いた以外は同様に行い、Si基板5上にHfの酸化膜を形成した。

【0038】

【実施例4】図1の装置を用いてSi基板5上にHf系酸化膜を作製した。

【0039】すなわち、容器1a内に $(Et_2N)_4Hf$ を入れて100℃に加熱すると共に、窒素ガス（キャリアガス）を30ml/分の割合で供給した。

【0040】又、容器1b内に $(Et_2N)_3SiH$ を入れて80℃に加熱すると共に、窒素ガス（キャリアガス）を30ml/分の割合で供給した。

【0041】気化された $(Et_2N)_4Hf$ と $(Et_2N)_3SiH$ とはキャリアガスと共に配管を経て分解反応炉4に導かれた。又、同時に、反応ガスとして酸素が導入された。尚、この時、系内は真空中に排気されている。又、Si基板5は500℃に加熱されている。

【0042】その結果、Si基板5上に膜が設けられた。

【0043】この膜を元素分析により調べた結果、HfとSiとを主成分とするものであることが判った。又、X線回折によれば酸化膜であることが判った。

【0044】

【実施例5】図2の装置を用いてSi基板5上にHf系酸化膜を作製した。

【0045】すなわち、 $(Et_2N)_4Hf$ と $(Et_2N)_3SiH$ との等量混合物を容器1a内に入れ、液体流量制御器7を通して気化器2に送った。尚、この気化器2では150℃にして気化させている。

【0046】気化された $(Et_2N)_4Hf$ と $(Et_2N)_3SiH$ とはキャリアガスと共に配管を経て分解反応炉4に導かれた。又、同時に、反応ガスとして酸素が導入された。尚、この時、系内は真空中に排気されている。又、Si基板5は500℃に加熱されている。

【0047】その結果、Si基板5上に膜が設けられた。

【0048】この膜を元素分析により調べた処、HfとSiとを主成分とするものであることが判った。又、X線回折によれば酸化膜であることが判った。

【0049】

【実施例6～10】実施例5において、 $(Et_2N)_3SiH$ の代わりに、 $(Et_2N)_4Si$ 、 $(Et_2N)_2SiH_2$ 、 $(Me_2N)_4Si$ 、 $(Me_2N)_3SiH$ 、 $(Me_2N)_2SiH_2$ を用いた以外は同様に行い、Si基板5上にHfとSiとの酸化膜を形成した。

【0050】

【実施例11】図2の装置を用いてSi基板5上にHf酸化膜を作製した。

【0051】すなわち、 $(Me_2N)_4Hf$ とノルマルデカンとの混合物（前者：後者＝1：5）を容器1a内に入れ、液体流量制御器7を通して気化器2に送った。尚、この気化器2では150℃にして気化させている。

【0052】気化された $(Me_2N)_4Hf$ とノルマルデカンとはキャリアガスと共に配管を経て分解反応炉4に導かれた。又、同時に、反応ガスとして酸素が導入された。尚、Si基板5は500℃に加熱されている。

【0053】その結果、Si基板5上に膜が設けられた。

【0054】この膜を元素分析により調べた処、Hfを主成分とするものであることが判った。又、X線回折によれば酸化膜であることが判った。

【0055】

【実施例12】図2の装置を用いてSi基板5上にHf系酸化膜を作製した。

【0056】すなわち、 $(Me_2N)_4Hf$ とノルマルデカンとの混合物（前者：後者＝1：5）を容器1a内に入れ、液体流量制御器7を通して気化器2に送った。尚、この気化器2では150℃にして気化させている。

【0057】又、 $(Me_2N)_3SiH$ とノルマルヘプタンとの混合物（前者：後者＝1：5）を容器1b内に入れ、液体流量制御器7を通して気化器2に送った。尚、この気化器2では130℃にして気化させている。

【0058】気化された $(Me_2N)_4Hf$ 及びノルマルデカン、 $(Me_2N)_3SiH$ 及びノルマルヘプタンは、キャリアガスと共に配管を経て分解反応炉4に導

かれた。又、同時に、反応ガスとして酸素が導入された。尚、Si基板5は500℃に加熱されている。

【0059】その結果、Si基板5上に膜が設けられた。

【0060】この膜を元素分析により調べた処、HfとSiを主成分とするものであることが判った。又、X線回折によれば酸化膜であることが判った。

【0061】

【実施例13】図2の装置を用いてSi基板5上にHf酸化膜を作製した。

【0062】すなわち、 $(Me_2N)_4Hf$ と5%のジエチルアミンを含むノルマルデカンとの混合物（前者：後者＝1：6）を容器1a内に入れ、液体流量制御器7を通して気化器2に送った。尚、この気化器2では150℃にして気化させている。

【0063】気化された $(Me_2N)_4Hf$ 等はキャリアガスと共に配管を経て分解反応炉4に導かれた。

又、同時に、反応ガスとして酸素が導入された。尚、Si基板5は500℃に加熱されている。

【0064】その結果、Si基板5上に膜が設けられた。

【0065】この膜を元素分析により調べた処、Hfを主成分とするものであることが判った。又、X線回折によれば酸化膜であることが判った。

【0066】

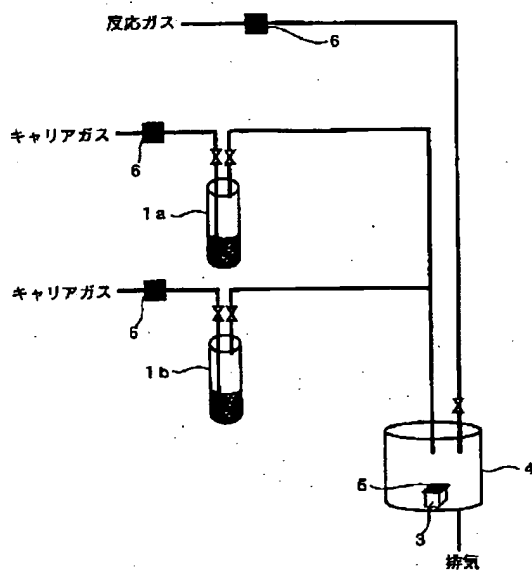
【発明の効果】ハフニウム系酸化膜が効率良く、かつ、綺麗に出来る。

【図面の簡単な説明】

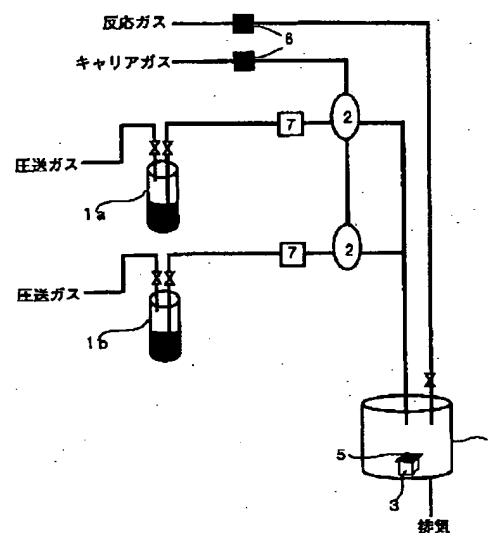
【図1】CVD装置の概略図

【図2】CVD装置の概略図

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4K030 AA06 AA09 AA11 AA18 BA01  
BA42 BA44 CA04 FA10 LA15  
5F040 DA19 ED03 FC00  
5F058 BA20 BC03 BF27 BJ01

-----